

不同染料化合物在天然锰矿界面的脱色特性¹⁾

刘瑞霞 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心, 环境水化学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘 要

本文考察了染料化合物在天然锰矿界面脱色特性, 并探讨溶液 pH 值、环境温度、光照射及颗粒物浓度和粒径对脱色效果的影响. 实验表明, 溶液 pH 值是影响染料脱色效果的最主要因素, 光照对不同染料化合物脱色有不同程度的影响, 颗粒物浓度升高及粒径降低有利于染料脱色, 温度升高, 直接耐晒红 F3B 脱色率提高, 将不同温度下, 该染料脱色率随时间的变化按一级反应动力学方程模拟, 并依据阿累尼乌斯方程, 求得直接耐晒红 F3B 在天然锰矿界面过程表观活化能为 $71.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 由此可以初步推断, 在本实验条件下, 直接耐晒红 F3B 在天然锰矿颗粒物界面过程受化学反应所控制.

关键词: 天然锰矿, 染料, 界面脱色特性.

天然锰矿中含有一些变价金属氧化物如 Mn(III) 和 Mn(IV) 等, 是天然及合成有机物潜在的氧化剂. Hering^[1] 和 Store^[2] 已对矿物的还原溶解及有机还原物质在金属氧化物上的吸附和电子迁移做了系统评述. Stone 和 Morgen 的研究指出, 在锰氧化物被有机物还原溶解, 从而提高变价金属的流动性和生物可利用性的同时, 还可能是环境有机物的重要降解途径^[3,4].

本文以不同结构的染料化合物为研究对象, 考察天然锰矿对染料化合物的脱色效果, 并探讨环境因素对脱色效果的影响.

1 试验部分

1.1 试验材料

天然锰矿取自于中国广西省. 试验前将锰矿经粉碎机粉碎, 分别用 200, 100, 60 和 20 目的分样筛筛取不同粒径的矿物颗粒, 氮气吸附法测得锰矿颗粒的 BET 比表面积为 $29.8\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 原子吸收法测得锰矿中总锰含量为 30.6%.

试验所用六种染料化合物列于表 1.

1.2 试验方法

(1) 振荡试验: 配制一定体积的浓度为 $10\text{--}50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 染料溶液于锥形瓶中, 用稀

1) 国家自然科学基金重点资助项目: 29637010

HCl 或 NaOH 调节溶液 pH 值, 然后加入一定量锰矿颗粒物, 在 25℃ 下恒温振荡或磁力搅拌, 使矿物颗粒均匀悬浮. 在不同的时间分别取样, 经离心分离或 0.45 μm 微孔膜过滤后, 滤液用 DU-650 紫外可见分光光度计在最大吸收波长下测定其浓度.

表 1 试验所用染料

Table 1 The tested dye compounds

| 染料名称 | 结构类型 | 最大吸收波长/nm | 染料名称 | 结构类型 | 最大吸收波长/nm |
|-----------|------|-----------|-----------|--------|-----------|
| 直接耐晒红 F3B | 多偶氮 | 517 | 派拉丁蓝 RRN | 单偶氮络合物 | 603 |
| 阳离子桃红 FG | 半菁 | 520 | 酸性媒介深黄 GG | 单偶氮 | 343 |
| 活性艳红 K-2G | 单偶氮 | 510 | 酸性媒介黑 T | 单偶氮 | 522 |

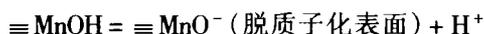
(2) 光照试验: 配制 20 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的染料溶液 500ml 于光反应器中, 加入 1g 锰矿颗粒物 (200 目粒径), 中心为玻璃冷阱, 接通冷凝液和空气, 开始磁力搅拌并开启 500W 中压汞灯 ($\lambda > 330$), 计时同时开始, 间隔一定时间取样 10ml, 经 0.45 μm 微孔膜过滤后, 用 DU-650 紫外可见分光光度计在最大吸收波长下测定滤液中剩余染料浓度. 在关闭中压汞灯下 (其它条件同上) 进行避光实验.

2 结果与讨论

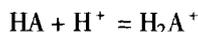
2.1 溶液 pH 值对脱色效果的影响

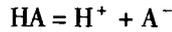
由图 1 可见, pH 值是影响色度去除效果的最主要因素, 随着 pH 值的降低, 染料色度的去除率升高, 对不同结构的染料, 其升高程度不同. 当 pH 值约小于 4 时, 活性艳红 K-2G, 派拉丁蓝 RRN, 酸性媒介深黄 GG 和阳离子桃红 FG 的色度去除率有明显升高趋势, 对直接耐晒红 F3B 脱色率明显升高的 pH 值约小于 6.0. 在所研究的 pH 值范围内, 酸性媒介黑 T 的色度去除率随 pH 值变化不明显, 即使在 pH = 6.0 时, 其色度去除率仍可达 70%.

前人研究结果表明^[3], 有机物的锰氧化物界面还原溶解过程经历以下几个步骤: (1) 有机质向氧化物表面的扩散; (2) 有机物与锰氧化物表面络合物的形成; (3) 在表面络合物内电荷的迁移; (4) 被氧化物的有机物脱附; (5) 还原的 Mn (II) 从晶格向吸附层的运动; (6) 还原的 Mn (II) 的脱附; (7) 产物离开表面的扩散. 溶液 pH 值对染料分子在矿物界面作用的影响可以通过影响这些不同过程来实现. 一是 pH 值影响有机物与锰氧化物表面络合物的形成. 二是锰矿颗粒在水溶液中形成自由羟基化表面 ($\equiv\text{MnOH}$), 当溶液 pH 值发生变化时, 颗粒物表面形态可用下列平衡表示:



染料分子 (HA) 在水溶液中也存在质子平衡:

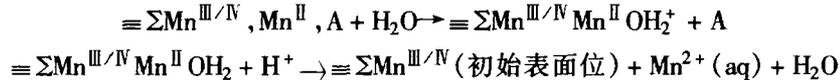




假设染料分子在锰矿界面形成内配位表面络合物, 则其络合物形态有: $\equiv \text{MnA}$, $\equiv \text{Mn-HA}^+$, $\equiv \text{MnOHA}^-$. pH 值影响染料分子在溶液中的质子平衡和矿物颗粒表面位的质子作用水平, 较高的质子作用水平加速内配位络合物的形成. 二是提高质子作用水平可增强 Mn (III/IV) 氧化物的氧化性, 从而加速下列表面络合物内的电荷迁移速率^[5]:



式中, $\equiv \Sigma \text{Mn}^{\text{III/IV}} \text{A}$ 表示总表面络合物, A 为有机物自由基. 三是质子作用水平影响矿物颗粒界面氧化还原反应生成的有机物自由基和 Mn (II) 从表面的释放^[6]:



由此可见, 较低的质子浓度, 有利于有机物氧化产物从矿物表面的释放, 同时也促使还原生成的 Mn (II) 吸附在颗粒物表面, 吸附的 Mn (II) 占据了可能的表面位, 从而阻止了染料分子的进一步氧化.

2.2 环境温度对色度去除的影响

由于染料分子在矿物颗粒物界面存在扩散、吸附或脱附及化学反应等过程, 因此, 温度是一个较为复杂的影响因子. 具有半导体特性的锰氧化物其带隙能在 0.26—0.7 eV 之间^[7], 在常温下足以使电子热力激发到导带, 当温度升高时, 加快了电子被激发至导带的速度, 使得更多的电子参与界面氧化还原反应, 同时, 使染料的活性分子增多, 因此, 温度升高有利于界面化学反应的发生, 但升高温度, 不利于吸附过程, 使吸附量下降. 图 2 是不同温度下色度去除的综合结果, 由图 2 可见, 染料分子在与锰矿颗粒接触较短的时间内 (小于 10min), 当温度小于 30℃ 时, 色度去除率有下降的趋势, 之后, 随温度升高而缓慢上升, 但是随着接触时间的延长, 色度去除率在所研究的温度范围内几乎呈线性增加. 由此可以初步认为: 由于吸附过程是快速过程, 低温时的吸附主要是物理吸附为主, 因此, 直接耐晒红 F3B 在天然锰矿界面反应初期及低温下主要以界面吸附为主, 随着温度升高及时间延续, 界面过程由吸附转为界面化学反应为主.

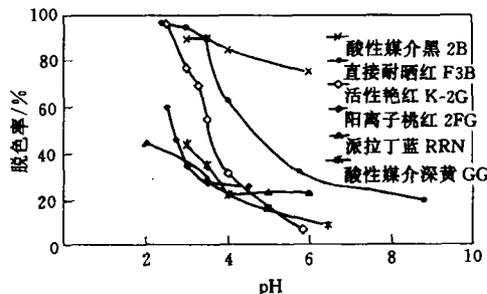


图 1 染料在锰矿颗粒物界面脱色的 pH 值趋势
初始染料浓度 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 矿物浓度 $2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$,
温度 25°C , 搅拌时间 1h

Fig. 1 Effect of pH value on dyes decolorization upon manganese mineral surface

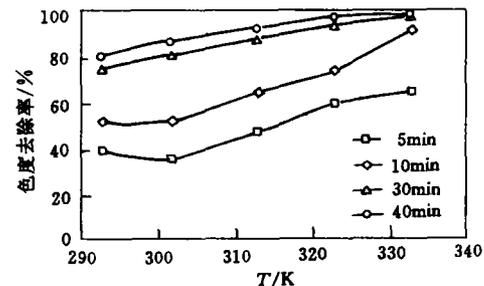


图 2 温度对直接耐晒红 F3B 脱色效果的影响
初始染料浓度 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$,
矿物浓度 $2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, pH 3.5

Fig. 2 Influence of temperature on decolorization of direct light red F3B

反应速度常数和表观活化能是宏观反应动力学参数,将实验所得直接耐晒红 F3B 色度去除率随时间的变化数据按一级反应动力学方程式拟合: $\ln C_0/C_t = kt$, 拟合结果见表 2, 由此可见, 染料分子在锰矿颗粒物界面过程基本符合一级反应动力学方程.

$$d \ln k / dT = E / RT^2$$

式中, E 为表观活化能, k 为反应速度常数. 通常 E 是根据温度对化学反应速度常数的影响来求定. 将表 2 中 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图得一直线 (见图 3), 由直线斜率求得表观活化能 E 为 $71.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由 E 值大小可初步断定: 直接耐晒红 F3B 在天然锰矿颗粒物界面过程受化学反应所控制.

表 2 直接耐晒红 F3B 在锰矿颗粒物界面过程一级反应动力学方程

Table 2 First order reaction kinetic equation of direct light red F3B on the manganese mineral surface

| 温度/K | 一级反应动力学方程 | 一级反应速度常数 (k) | 回归系数 (r) |
|------|-------------------------|------------------|--------------|
| 293 | $\ln C_0/C_t = 0.0366t$ | 0.0336 | 0.9668 |
| 302 | $\ln C_0/C_t = 0.0481t$ | 0.0421 | 0.9809 |
| 313 | $\ln C_0/C_t = 0.0698t$ | 0.0698 | 0.9707 |
| 323 | $\ln C_0/C_t = 0.1002t$ | 0.1002 | 0.9628 |
| 333 | $\ln C_0/C_t = 0.1626t$ | 0.1626 | 0.8152 |

此外, 本文还进行了在一定 pH 值下锰矿颗粒物 ($2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) 的溶出实验. 由图 4 可见, 在 25°C , 直接耐晒红 F3B 的存在, 使得溶液中 $\text{Mn}(\text{II})$ 的含量较无染料存在时有一定程度的增加, 这表明染料分子在锰矿颗粒物界面作用时, 伴随有锰的还原溶出, 这一现象从另一角度进一步表明, 直接耐晒红 F3B 在锰矿颗粒物界面可能发生了氧化反应.

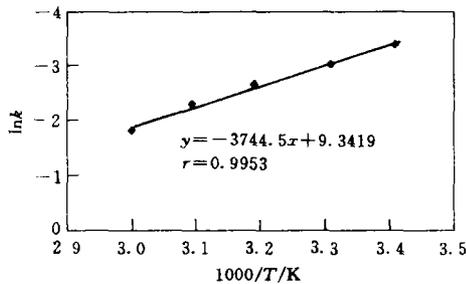


图 3 速度常数与温度的关系

Fig. 3 Dependence of rate constant on temperature

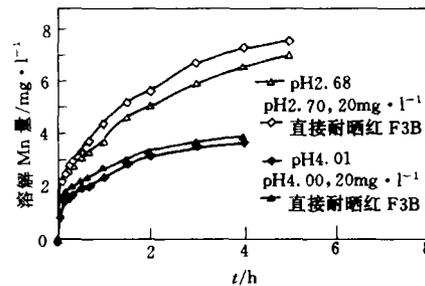


图 4 锰矿中锰的溶解实验

Fig. 4 Dissolution of manganese mineral

2.3 光照对染料脱色的影响作用

染料化合物在锰矿颗粒物界面的光催化作用可以从三个方面解释: 一是光加速了具有半导体特性的锰矿颗粒表面价电子激发到导带生成电荷载流子的速度, 光致电子和空穴参与并加速氧化还原反应. 二是由于染料分子是具有还原性的有机配体, 颗粒物表面是高价态锰氧化物, 因此, 在两者形成的络合物中有机配体与中心离子之间存在电荷转移跃迁, 光照使这种电荷转移谱带吸收光子, 生成激发态络合物, 在激发状态下, 配位

体电子易于向表面中心离子迁移. 三是作为配体的染料分子中除了含有不饱和双键的生色基团外, 同时还存在含孤对电子的 O, S, N 等原子, 当光照时染料分子内 $n-\pi^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁被激发, 使分子的给电子能力提高. 由图 5 光照与避光对比试验结果可见, 多偶氮类直接耐晒红 F3B 受光照的影响较为显著, 在 4h 的反应时间内, 染料色度去除率由避光的 40% 增加到光照时的 90%, 而光照对非偶氮类阳离子桃红 FG 脱色率影响不显著. 派拉丁蓝 RRN 是单偶氮络合物类染料化合物, 在光照与避光条件下, 其色度去除率并无很大差别. 由此可见, 不同染料化合物在锰矿颗粒物界面作用受光的影响有显著差异, 这种差异可能来自于染料化合物的结构不同. 在偶氮类染料分子中, 含有 $Ar-N=N-Ar$ 基团, 这种共轭体系的 π 电子比较活跃, 直接耐晒红 F3B 含有四个这样的基团和多个芳香环, 共轭双键及芳香环数目越多, π 电子活性越大, 越容易移动, 只要吸收较少的能量就可以被激发, 光照使电子移动更容易. 在非偶氮阳离子桃红 FG 分子中含有相对较少的双键共轭体系, 因而 π 电子活性相对较弱, 随着光照时间的延长, 离域 π 电子变得较为活泼. 派拉丁蓝 RRN 分子是单偶氮基络合物结构, 稳定络合物结构不易再形成表面络合物, 表现在光照与避光条件下其脱色效果较差.

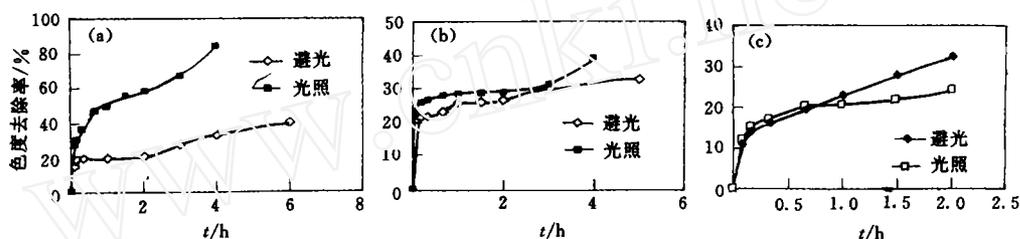


图 5 在光照与避光条件下染料色度去除率对比结果

(a) 直接耐晒红 F3B, (b) 阳离子桃红 FG, (c) 派拉丁蓝 RRN

Fig. 5 Comparison of dyes decolorization in the light and dark cases

2.4 锰矿颗粒物浓度及粒径对脱色率的影响

对几种染料化合物及各种浓度的酸性媒介深黄 GG 在不同用量的锰矿颗粒物界面脱色效果的研究表明 (见图 6), 随着颗粒物浓度增加, 各种染料的脱色率均增加, 当颗粒物浓度大于一定值时, 色度去除率的增加幅度降低. 较低的染料浓度有利于色度的去除, 当染料浓度增大时, 锰矿颗粒物浓度应相应增加才能达到与低染料浓度相同时的脱色效果. 图 7 表明, 锰矿颗粒物粒径降低, 有利于染料化合物的脱色. 一般认为, 表面吸附是锰矿颗粒物界面进一步发生化学反应的前提条件, 粒径降低, 其比表面积增大, 表面吸附位增多, 从而有利于染料分子在颗粒物表面吸附, 进而发生界面化学反应.

3 结语

研究表明, 受试染料化合物在天然锰矿颗粒物界面有不同程度的脱色效果, 溶液 pH 值是影响染料化合物脱色率的最主要因素, 光照及温度对直接耐晒红 F3B 脱色有明

显促进作用, 颗粒物浓度升高及粒径降低有利于染料脱色. 由此可见, 天然锰矿由于其储量丰富、价格便宜, 有可能成为染料化合物脱色及进一步氧化降解的有效氧化剂, 同时为天然水域中低浓度染料化合物的降解提供了可能性. 有关染料化合物在锰矿颗粒物界面降解机理, 还有待于进一步研究.

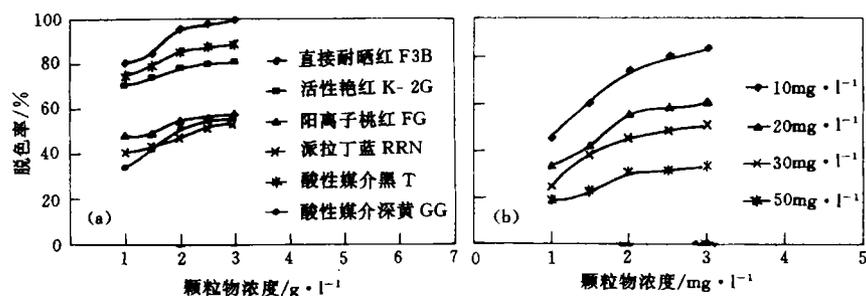


图 6 锰矿颗粒物浓度对脱色效果的影响

(a) 粒径 200 目, 染料浓度 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 反应时间 5h, 温度 25°C , $\text{pH } 3.00\text{--}3.50$;

(b) 粒径 200 目, 酸性媒介深黄 GG, $\text{pH } 3.00$, 反应时间 5h, 温度 25°C

Fig. 6 Effect of particles concentration on dyes decolorization

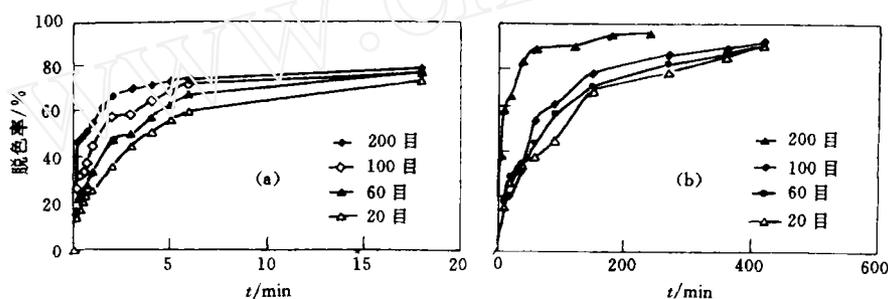


图 7 颗粒物粒径对染料脱色率的影响,

(a) 活性艳红 K-2G, (b) 直接耐晒红 F3B; 染料浓度 $20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 颗粒物浓度 $2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 温度 25°C , $\text{pH } 3.50$

Fig. 7 Decolorization of dyes at different size of manganese mineral particles

参 考 文 献

- [1] Hering J G, Stumm W, Mineral - Water Interface Geochemistry, Edited by Hochella Jr M F, White A F, 1990, 427—466
- [2] Store A T, Geochemical Processes at Mineral Surfaces, Edited by Davis J A, Hayes K F, 1986, 446—461
- [3] Stone A T, Morgan J J, Reduction and Dissolution of Manganese (III) and Manganese (IV) Oxides by Organics: 1. Reaction with Hydroquinone. *Environ. Sci. Technol.*, 1984, 18:450—456
- [4] Stone A T, Morgan J J, Reduction and Dissolution of Manganese (III) and Manganese (IV) Oxides by Organics: 2. Survey of the Reactivity of Organics. *Environ. Sci. Technol.*, 1984, 18:617—624
- [5] Stone A T, Reduction and Dissolution of Manganese (III / IV) Oxides by Substituted Phenols. *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21 (10) :979—988
- [6] Waite T D, Wrgley I C, Szymczak R, Photoassisted Dissolution of a Colloidal Manganese Oxide in the Presence of Fulvic

Acid. Environ. Sci. Technol., 1988, 22 (7) : 778—785

- [7] Strehlow W H, Cook E L, Compilation of Energy Band Gap in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1973, 2 (1) : 163—199

1999 年 11 月 1 日收到.

DECOLORIZATION OF DYES ON MANGANESE MINERAL PARTICLES INTERFACE

Liu Ruixia Tang Hongxiao

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

In this paper, the decolorization efficiency of different types of dye compounds on natural manganese mineral particle surface were studied and the effects of pH value, temperature, irradiation, concentration and size of particle on the decolorization efficiency were investigated in detail. The experiment showed that the decolorization of the studied dyes was strongly dependent on pH value, with lower decolorization percentage at higher pH values, and the sensitivity of various dyes for light was remarkably different. The decolorization efficiency for direct light red F3B increased with increasing temperature and decolorization velocity at different temperature was treated according to first order reaction kinetic equation. Then by following Arrhenius equation, the apparent activation energy of $71.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ was obtained, which was shown that the chemical reaction at particle/water interface was rate-limiting step.

Keywords: natural manganese mineral, dyes, interfacial decolorization, effect factors.